

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-309785

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.CI.

B32B 27/30

B32B 23/08

C08J 7/04

C08J 7/04

(21)Application number : 09-121870

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.05.1997

(72)Inventor : TANAKA YASUNARI

ARAI HIROYUKI

## (54) STYRENE RESIN SHEET AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a styrene resin sheet having good transparency without generating unevenness and dirt of molding, and without adhering a fog-proof agent or the like to a mold or a heating plate in the case of continuous heat plate pressure forming by giving fog-proof properties, release properties, and slip characteristics to the styrene resin sheet and its molding.

**SOLUTION:** A styrene resin sheet is coated, on one side, with a 10–50 mg/m<sup>2</sup> mixture comprising sucrose fatty ester and methyl cellulose. And the coated layer is coated with silicone oil, and the opposite side is a silicone-coated sheet, where the methyl cellulose weight proportion in the mixture, (methyl cellulose)/(sucrose fatty ester + methyl cellulose) is 0.05–0.5, and the total coated amount of silicone oil on both sides is 5–30 mg/m<sup>2</sup>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] One side is covered with mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose. It is the styrene resin sheet by which this enveloping layer is furthermore covered by silicone oil, and the reverse side is covered by silicone oil. 1) -- the amount of sum total coats of this sucrose fatty acid ester and this methyl cellulose -- 10 – 50 mg/m<sup>2</sup> it is -- things -- 2) Weight rate (methyl cellulose)/(sucrose-fatty-acid-ester + methyl cellulose) of methyl cellulose in this mixture is 0.05–0.5, 3) The amount of coats of the double-sided sum total of silicone oil is 5 – 30 mg/m<sup>2</sup> and the styrene resin sheet which comes out and is characterized by a certain thing.

[Claim 2] After giving mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose to one side of a styrene resin sheet and forming an enveloping layer, It is the manufacture method of a styrene resin sheet including a process which gives silicone oil to this enveloping layer, and a process which gives silicone oil to a reverse side. 1) -- the amount of sum total coats of this sucrose fatty acid ester and this methyl cellulose -- 10 – 50 mg/m<sup>2</sup> it is -- things -- 2) Weight rate (methyl cellulose)/(sucrose-fatty-acid-ester + methyl cellulose) of methyl cellulose in this mixture is 0.05–0.5, 3) -- the amount of coats of the double-sided sum total of silicone oil -- 5 – 30 mg/m<sup>2</sup> it is -- a manufacture method of a styrene resin sheet characterized by things.

[Claim 3] After giving mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose to one side of a styrene resin sheet and forming an enveloping layer, After giving silicone oil to this enveloping layer or its reverse side and winding a sheet, a manufacture method of a styrene resin sheet including a process which performs aging processing -- it is -- the amount of sum total coats of 1 this sucrose fatty acid ester and this methyl cellulose -- 10 – 50 mg/m<sup>2</sup> it is -- things -- 2) Weight rate (methyl cellulose)/(sucrose-fatty-acid-ester + methyl cellulose) of methyl cellulose in this mixture is 0.05–0.5, 3) -- the amount of coats of the double-sided sum total of silicone oil -- 5 – 30 mg/m<sup>2</sup> it is -- a manufacture method of a styrene resin sheet characterized by things.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

## [0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention is mainly cast by the hot-platen contact heating vacuum pressure sky casting method, and relates to the fog resistance styrene resin sheet used as various containers, and its manufacture method including the container for food packing.

## [0002]

[Description of the Prior Art] Improving slipping nature, a mold-release characteristic, etc., while making a styrene resin sheet cover hydrophilic compounds (antifogger etc.) and silicone oil and giving fog resistance conventionally is indicated by JP,53-115781,A, JP,61-36864,B, JP,63-62538,B, JP,5-287097,A, etc., and it is well-known. These methods are making one side of a sheet cover the mixture of sucrose fatty acid ester and silicone oil, in order to mainly give fog resistance, slipping nature, a mold-release characteristic, etc. to a styrene resin sheet, using sucrose fatty acid ester as a hydrophilic compound. For example, corona discharge treatment adjusts the surface tension on the front face of a sheet to 40 – 55 mN/m (dyn/cm), and the method of making homogeneity cover sucrose fatty acid ester and silicone oil is proposed by JP,53-115781,A in order to improve un-blocking nature and fog resistance simultaneously.

[0003] Moreover, after corona discharge treatment adjusts the surface tension on the front face of a sheet to 50 – 60 mN/m in order to improve the antistatic nature other than fog resistance and a mold-release characteristic, the method of making mixture with sucrose fatty acid ester, silicone oil, and palm-oil-fatty-acid diethanolamide cover is proposed by JP,61-36864,B. Furthermore, self-sustaining fog resistance is improved, and to JP,63-62538,B and JP,5-287097,A, cutting of an anti-fogging film (sucrose-fatty-acid-ester coat film) and a mold release film (silicone oil coat film) is prevented especially at the time of deep-drawing molding, at the time of molding, to them, a hydrophilic macromolecule is added as a binder in order to raise the fog resistance in a cast, and detachability, and homogeneity and the method of sticking firmly are proposed on the sheet in sucrose fatty acid ester and silicone oil. After usually being rolled round in the shape of a roll, the sheet by which coating processing was carried out by such method is cast, begins a food packing use, and is used so much as various kinds of containers.

[0004] Generally the method by which the molding method of a styrene resin sheet, especially a biaxial-stretching styrene resin sheet is called the hot-platen contact heating vacuum pressure sky casting method (the following and hot-platen compressed-air casting method) is adopted. Although the sheet stretched in space is heated according to non-contact [, such as radiation heating, ] by almost all the molding method, this method is the method of making approach or stick a sheet to a hot platen, heating by \*\*\*\*\* from a metal mold side, and the vacuum pressure from a hot-platen side, pushing the sheet softened with heating immediately after that at concave or convex metal mold by \*\*\*\*\* from a hot-platen side, and the vacuum pressure from a metal mold side, and casting. Under the present circumstances, as for the antifog processing side of a sheet, carrying out inside a cast is common. Therefore, when using concave metal mold, the antifog processing side of a sheet contacts a hot platen (the following and female casting method), and when using convex metal mold for reverse, the antifog processing side of a sheet usually contacts metal mold (the following and male casting method).

[0005] The above-mentioned conventional invention is also made in order to give fog resistance, a mold-release characteristic, etc. to the styrene resin sheet mainly cast by the hot-platen compressed-air casting method by the container etc., and is the technology aiming at improving the fog resistance in the cast after adding the 3rd component, such as polyvinyl alcohol, into the mixture of sucrose fatty acid ester and silicone oil and casting a sheet like especially JP,63-62538,B and JP,5-287097,A.

## [0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A styrene resin sheet, especially a biaxial-stretching styrene resin sheet begin a food packing container use by big being characterized by (rigidity) in high transparency and high gloss, and waist strength as compared with the sheet of other raw materials, and are used for various wrapping general-purpose. However, when hot-platen compressed-air molding of the conventionally well-known styrene resin sheet indicated by JP,53-115781,A mentioned above, JP,61-36864,B, etc. is carried out continuously, there is a problem on which the appearance of a cast gets worse. That is, when hot-platen compressed-air molding of the sheet is carried out continuously, or an antifogger etc. adheres to metal mold or a hot platen gradually, and it deposits on the ununiformity, and the affix becomes a cause and makes a cast generate irregularity eventually, the reattachment is carried out to a cast and the phenomenon of worsening appearance (transparency, gloss) is seen. According to this phenomenon, a cast has the defect without \*\* to which commodity value falls in the high transparency which is the original feature, and gloss (example 1 of a comparison). Furthermore, the styrene resin sheet indicated by JP,63-62538,B, JP,5-287097,A, etc. By addition of a hydrophilic macromolecule, although sucrose fatty acid ester and silicone oil are excellent in especially the fog resistance (self-sustaining fog resistance) of a cast on the sheet homogeneity and since it has stuck firmly When hot-platen compressed-air molding of the above sheets is carried out continuously, an antifogger etc. adhering to metal mold or a hot platen gradually, and depositing on an ununiformity is the inclination to be unable to prevent but for the appearance of a cast to get worse eventually (example 8 of a comparison). The antifog processing side of a sheet tends to make a cast generate irregularity as compared with the female casting method for contacting a hot platen by the male casting method the antifog processing side of a sheet contacts metal mold especially. Degrees of hardness (mainly sucrose fatty acid ester), such as an antifogger in which, as for this, the die temperature adhered to metal mold since it was low compared with hot-platen temperature, are hard compared with the case where it adheres to a hot platen, and when the sheet softened with heating at the time of hot-platen compressed-air molding is pushed against metal mold, they are because it becomes that it is easy to generate imprint marks.

[0007] Generally, by the male casting method, it poses a problem that the antifogger from which concavo-convex generating of the cast by the above adhered to the hot platen by the female casting method carries out the reattachment to a cast (mainly sucrose fatty acid ester), and pollutes, and the appearance (transparency, gloss) of a cast falls. When hot-platen compressed-air molding is carried out continuously, an antifogger etc. does not adhere to metal mold or a hot platen, but this invention aims to let the transparency which neither irregularity nor dirt generates in a cast offer a good styrene resin sheet at the same time it gives fog resistance, a mold-release characteristic, and slipping nature to a styrene resin sheet and its cast.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person that an antifogger etc. adheres to metal mold or a hot platen at the time of hot-platen compressed-air molding It finds out that stickiness of sucrose fatty acid ester is the main causes. Furthermore, when methyl cellulose was mixed to sucrose fatty acid ester and the stickiness is controlled, When sucrose fatty acid ester stops being able to adhere to metal mold or a hot platen easily and hot-platen compressed-air molding of the conventional sheet is carried out continuously, become a problem. It finds out that concavo-convex generating of a cast by the male casting method and a phenomenon in which appearance of a cast by the female casting method mainly gets worse are mainly substantially improvable, and came to complete this invention for research in piles further based on this knowledge.

[0009] Namely, the 1st one side of this invention is covered with mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose. It is the styrene resin sheet by which this enveloping layer is furthermore covered by silicone oil, and the reverse side is covered by silicone oil. 1) -- the amount of sum total coats of this sucrose fatty acid ester and this methyl cellulose -- 10 – 50 mg/m<sup>2</sup> it is -- things -- 2) Weight rate (methyl cellulose)/(sucrose-fatty-acid-ester + methyl cellulose) of methyl cellulose in this mixture is 0.05–0.5, 3) The amounts of coats of the double-sided sum total of silicone oil are 5 – 30 mg/m<sup>2</sup> and the styrene resin sheet which comes out and is characterized by a certain thing. The 2nd [ the ] After giving mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose to one side of a styrene resin sheet and forming an enveloping layer, It is the manufacture method of said styrene resin sheet including a process which gives silicone oil to this enveloping layer, and a process which gives silicone oil to a reverse side. The 3rd [ the ] After giving mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose to one side of a styrene resin sheet and forming an enveloping layer, After giving silicone oil to this enveloping layer or its reverse side and winding a sheet, it is the manufacture method of said styrene resin sheet including a process which performs aging processing.

[0010] Hereafter, a styrene resin sheet of this invention is explained to details. In this invention, sucrose fatty acid ester is selected as an antifogger, one side of a sheet is covered with mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose, and it is the features further that this enveloping layer is covered with silicone oil,

especially to use mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose.

[0011] First, an effect of methyl cellulose in this invention is described based on an example and an example of a comparison which are mentioned later. An example 1 is a sheet of this invention by which one side is covered by sucrose fatty acid ester and methyl cellulose. On the other hand, for the example 1 of a comparison, a well-known sheet by which one side was covered by sucrose fatty acid ester and silicone oil, and the example 8 of a comparison are the well-known sheets by which one side was covered by sucrose fatty acid ester, sodium polyacrylate, and silicone oil. Since sucrose fatty acid ester tends to be sticky at temperature of 50 degrees C or more, when hot-platen compressed-air molding of the sheet is continued and carried out, a cast is soiled and a sheet of the example 1 of a comparison has the defect of reducing transparency and gloss, or sucrose fatty acid ester adheres to metal mold or a hot platen gradually at an ununiformity and makes a cast generate irregularity. Moreover, although fog resistance, especially self-sustaining fog resistance are improved compared with a sheet of the example 1 of a comparison, the above defects cannot be improving a sheet of the example 8 of a comparison, either.

[0012] On the other hand, since a sheet of the example 1 of this invention is controlling stickiness of sucrose fatty acid ester by methyl cellulose effectively and it is maintained [ temperature this control of whose is 150 degrees C, or ], even when hot-platen compressed-air molding of the sheet is carried out continuously, sucrose fatty acid ester hardly adheres to metal mold or a hot platen. Therefore, or it makes a cast which is the defect of a well-known sheet generate irregularity conventionally, a cast can be soiled, a phenomenon of reducing transparency and gloss can be prevented, and fog resistance and a mold-release characteristic which are searched for as a still more common styrene resin sheet, detachability, etc. have the feature which has balanced to altitude.

[0013] Furthermore, the examples 9, 10, 11, 12, 13, and 14 of a comparison are examples which used polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, sodium polyacrylate, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, and carboxymethylcellulose sodium instead of methyl cellulose. When stickiness of sucrose fatty acid ester cannot be effectively controlled by sheet using polyvinyl alcohol of the examples 9 and 10 of a comparison, and a polyvinyl pyrrolidone like this invention but hot-platen compressed-air molding is performed continuously, or it makes a cast generate irregularity, a cast is soiled and there is a defect in which transparency and gloss are reduced. With a sheet using sodium polyacrylate of the example 11 of a comparison, since an effect which controls stickiness of sucrose fatty acid ester is acquired, appearance of a cast is good, but since hygroscopicity tends to be highly sticky, sodium polyacrylate is the inclination for a cast to be sticky and for a sheet to generate blocking, and lacks in practicability. Since an effect that a sheet using hydroxyethyl cellulose of the examples 12 and 13 of a comparison and hydroxypropylcellulose controls stickiness of sucrose fatty acid ester is acquired, appearance of a cast is good, but since these both have bad thermal resistance, they have the defect which worsens a color tone of recycle polymer.

[0014] Although it is common to collect and carry out the reuse of the skeleton which remains after casting especially a styrene resin sheet in a container etc. and piercing a cast, since it not only worsens a color tone of a recycle pellet, but a heat deterioration object of hydroxyethyl cellulose and hydroxypropylcellulose serves as a nucleus depending on the case and these may generate gel and a foreign matter, they are inferior to profitability and are not desirable from a viewpoint of an environmental problem. since an effect which controls stickiness of sucrose fatty acid ester is acquired also with a sheet using carboxymethylcellulose sodium of the example 14 of a comparison, appearance aggravation of a cast originating in an affix of metal mold or a hot platen is hardly generated, but since compatibility with sucrose fatty acid ester is low, when those mixture is made to cover, since carboxymethylcellulose sodium has the inclination for a sheet to milk and for appearance to get worse after desiccation, it is not desirable.

[0015] Thus, holding fog resistance and a mold-release characteristic which improve a defect (a cast is soiled and transparency and gloss are reduced or it makes a cast generate irregularity) of a well-known sheet conventionally, and are searched for as a styrene resin sheet, detachability, etc. is an effect acquired for the first time by choosing combination of sucrose fatty acid ester of this invention, and methyl cellulose. Furthermore, when methyl cellulose containing moisture is heated by about 50 degrees C or more, it has the property gelled and hardened, and it has the feature which can demonstrate an effect which controls stickiness by this property also under heat and high humidity of a summer. in order for sucrose fatty acid ester used in this invention to raise the fog resistance of a sheet and to hold it -- as a fatty-acid component -- a lauryl acid -- more than 50 mol % -- it contains and a thing of 11-17 has desirable HLB. Self-sustaining fog resistance can be held by improving the dispersibility of sucrose fatty acid ester on a sheet, and wettability, becoming possible to form a uniform anti-fogging film, and making HLB or less into 17 because HLB of sucrose fatty acid ester uses

11 or more things.

[0016] Moreover, as for methyl cellulose used in this invention, what is approved as a food additive from a viewpoint on product safety is desirable. Also especially in it, viscosity in 20 degrees C of an aqueous solution is in the range of 3 ~ 200cp preferably 2% of the weight, and it is the range of 5 ~ 100cp still more preferably. It is the inclination it to become difficult to control stickiness of sucrose fatty acid ester since molecular weight of methyl cellulose has too low viscosity in less than 3 cp, and since viscosity of coating liquid will increase if 200cp is exceeded, it is the inclination it to become difficult to adjust to the uniform amount of coats continuously by coating method generally used. Furthermore, viscosity in 20 degrees C of a 2% of the weight aqueous solution of a viewpoint which prevents lowering of transparency and a white blush mark of a sheet by differential powder particle of methyl cellulose which fully controls stickiness of sucrose fatty acid ester under heat and high humidity of a summer, and has not carried out full compatibility in sucrose fatty acid ester to methyl cellulose has the most desirable range of 5 ~ 100cp.

[0017] Setting on a styrene resin sheet of this invention, the amount of sum total coats of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose is 10 ~ 50 mg/m<sup>2</sup>. It is a range. The amount of sum total coats is 10 mg/m<sup>2</sup>. It is the inclination for the fog resistance of a cast after hot-platen compressed-air molding was carried out in the following to become imperfection, and is 50mg/m<sup>2</sup>. When exceeding, fog resistance improvement is the inclination to rewind come to be hard of a sheet which it did not accept, but this sheet generated blocking, and was rolled in the shape of a roll, and is the inclination for appearance of a sheet to also get worse. Furthermore, the amount of sum total coats of a viewpoint to sucrose fatty acid ester and methyl cellulose which prevent lowering of transparency and a white blush mark of a sheet by differential powder particle of methyl cellulose which gives not only initial fog resistance but durability fog resistance to especially a with a contraction ratios (opening shorter side length or a diameter of the depth/cast of a cast) of 0.2 or more cast, and has not carry out full compatibility in sucrose fatty acid ester which give sufficient fog resistance for a cast is 15 ~ 30 mg/m<sup>2</sup>. A range is desirable.

[0018] Ranges of/(sucrose-fatty-acid-ester + methyl cellulose) (henceforth M ratio) which is the weight rate of methyl cellulose mixed in order to control stickiness of sucrose fatty acid ester (methyl cellulose) are 0.05~0.5. It is the inclination it to be a difficult field that M ratio prevents concavo-convex generating of a cast in the male casting method less than by 0.05, and it to become difficult to adjust to the uniform amount of coats continuously by coating method which viscosity of coating liquid increases and is generally used when the amount of mixing of methyl cellulose increases when 0.5 is exceeded. Furthermore, while preventing transparency aggravation of a sheet cast in the female casting method on advanced level, and making a coating film into homogeneity and preventing dispersion in quality to altitude, a viewpoint which homogeneity is made to mix sucrose fatty acid ester and methyl cellulose more, and holds the transparency of a sheet to altitude to M ratio has the desirable range of 0.1~0.3.

[0019] On the other hand, it sets on a styrene resin sheet of this invention, and the coat total quantity of silicone oil of sheet both sides is 5 ~ 30 mg/m<sup>2</sup>. It is a range. The amount of coats of the front reverse side double-sided sum total is 5 mg/m<sup>2</sup>. In the following, it is the inclination for the detachability of a cast to fall, and is 30 mg/m<sup>2</sup>. If it exceeds, while it will be sticky in this sheet and a cast and admiration will occur, it is the inclination which pollutes metal mold and/or a hot platen at the time of hot-platen compressed-air molding. Furthermore, the amount of silicone oil coats on an antifog processing agent has the desirable range of 2 ~ 14 mg/m<sup>2</sup> (a reverse side 3 ~ 16 mg/m<sup>2</sup>) among the above-mentioned amounts of silicone oil coats. It is the amount of silicone oil coats on an antifog processing agent 2 mg/m<sup>2</sup> By carrying out above, a mold-release characteristic with metal mold or slipping nature with a hot platen can be improved at the time of hot-platen compressed-air molding, and it is 14 mg/m<sup>2</sup>. By making it below, it can prevent checking the fog resistance of a cast.

[0020] Silicone oil used in this invention is organic polysiloxanes, such as dimethylpolysiloxane, a methylphenyl polysiloxane, and a diphenyl polysiloxane, and its dimethylpolysiloxane is more desirable than especially a product-safety top and profitability. Moreover, as for these silicone oil, it is desirable to use a well-known silicone emulsion from a viewpoint of the ease of carrying out of coating in the ease of dealing with it. Viscosity of silicone oil has the desirable range of a viewpoint of slipping nature at the time of hot-platen compressed-air molding, a mold-release characteristic, and the stability of an emulsion to 100~20000cs. Furthermore, the range of a viewpoint to 500~10000cs which the detachability of a cast with a large contraction ratio is raised, and prevents contamination to metal mold and/or a hot platen at the time of hot-platen compressed-air molding is the most desirable.

[0021] In this invention, quantitative analysis of the amount of coats of silicone oil can be carried out by X-ray

fluorescence analysis, a Fourier-transform-infrared-spectrophotometry method (ATR), etc. Moreover, quantitative analysis of the amount of coats of sucrose fatty acid ester washes a sheet, collects washings, and can perform them by method of performing by weight method, the gas-chromatography method, and high-performance-chromatography method, a Fourier-transform-infrared-spectrophotometry method (ATR), etc. Moreover, a book It is a book when silicone oil is made to mix and cover an anionic surfactant and the Nonion nature surfactant as an antistatic agent especially. As an anionic surfactant, thing of HLB of 10-17 is [ an alkyl sulfonate ] desirable as an Nonion nature surfactant.

[0022] As the manufacture method of a styrene resin sheet of this invention For example, after giving mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose to one side of a styrene resin sheet which was indicated to claim 2 and forming an enveloping layer, A method including a process which gives silicone oil to this enveloping layer, and a process which gives silicone oil to a reverse side, After giving mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose to one side of a styrene resin sheet which was indicated to claim 3 and forming an enveloping layer, After giving silicone oil to this enveloping layer or its reverse side and winding a sheet, there is a method including a process which performs aging processing. As an example of a method indicated to claim 2, corona discharge treatment of one side of a sheet is carried out after \*\* membrane formation. Mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose is given to the field (for example, spreading). The fuel spray is carried out, it dries, and it continues, silicone oil is given on it (for example, spreading, fuel spray), it dries, and corona discharge treatment of the reverse side is carried out further, and after giving silicone oil (for example, spreading, fuel spray) and drying, a method of rolling round a sheet in the shape of a roll is mentioned. As an example of a method indicated to claim 3, corona discharge treatment of one side of a sheet is carried out after \*\* membrane formation. Mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose is given to the field (for example, spreading). The fuel spray is carried out, it dries, and corona discharge treatment of the reverse side is carried out continuously, and silicone oil is given (for example, spreading). A method of carrying out the fuel spray, rolling round a sheet in the shape of a roll, making it aging, and making silicone oil imprinting to a reverse side after drying, \*\* Carry out corona discharge treatment of one side of a sheet after membrane formation, and give mixture of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose to the field (for example, spreading). It dries, and after giving silicone oil on it (for example, spreading, fuel spray) and drying, roll round a sheet in the shape of a roll, it is made to age, and silicone oil is made to carry out the fuel spray and to imprint to a reverse side continuously.

[0023] Especially in these manufacture methods, it is important to have covered one side with mixture and silicone oil of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose gradually, and it is also the feature of this invention. Stickiness depressor effect of sucrose fatty acid ester by methyl cellulose is spoiled, and it is in an inclination for it to become impossible to attain the object of this invention when silicone oil is mixed to sucrose fatty acid ester and methyl cellulose and it gives the same field, for example, so that more clearly than the below-mentioned example 7 of a comparison. Moreover, when only one side applies silicone oil (or fuel spray), in order to make a reverse side imprint silicone oil like the above-mentioned \*\* and \*\*, it is desirable to make it age, after rolling round in the shape of a roll. Although the amount of imprints at this time changes with temperature of aging and a period, the amount of coats of silicone oil, the volume tension of a sheet, etc., when it ages for five days at 20 degrees C, it is an inclination which about 40% of the amount of coats imprints to a reverse side on the average. Furthermore, in a manufacture method of the above-mentioned \*\* - \*\*, \*\* and \*\* are desirable from a viewpoint of simple nature at the time of manufacture. Since an antifog processing agent and silicone oil are mutually distinguished by different color with and made into a reverse side, especially \*\* has few amounts of silicone oil covered on an antifog processing agent after aging as compared with \*\*, and since fog resistance is hard to be checked, it is the most desirable.

[0024] As for corona discharge treatment of a front face of a styrene resin sheet, in this invention, it is desirable to adjust [ to which surface tension (both sides) of this sheet measured based on ISO8296 ] so that it may get wet and may become 45 - 65 mN/m with the number of systems. It gets wet, and since coating liquid becomes that a coefficient not easily covered by homogeneity at less than 45 mN/m, when coating unevenness arises, fog resistance, a mold-release characteristic, etc. become an ununiformity and silicone oil is given only to one side, an imprint of silicone oil to the reverse side tends to become an ununiformity. Moreover, when it gets wet and a coefficient exceeds 65 mN/m, a sheet becomes easy to generate blocking and it is in an inclination static electricity becomes easy to generate at the time of manufacture of this sheet, and hot-platen compressed-air molding under environment of whenever [ low-humidity/temperature ] further. Furthermore, grant to a mixed aqueous solution of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose and a sheet of silicone oil (it is used as an aqueous solution of a silicone emulsion) can be performed by a general coating method using a well-known

method, for example, a spray coater, a gravure coating machine, an air knife coater, a roll coater, a knife coating machine, etc. Although there is especially no limit about desiccation after coating, it is common to use hot air drying equipment.

[0025] What is necessary is for a multilayer sheet for biaxial stretching to have been carried out and according [ extend, or / 1 or / and ] to well-known styrene resin to be sufficient as a styrene resin sheet of this invention, and just to choose it timely with physical-properties engine performance made into the object. There is especially no limit that what is necessary is just to perform a drawing by the well-known tenter method, the bubble method, etc. Moreover, there is no limit that what is necessary is just to also perform a manufacture method of a non-extended sheet by well-known method. Styrene resin used in a styrene resin sheet of this invention is resin and those mixture, such as GP polystyrene (GPPS), high-impact-polystyrene (HIPS), and styrene-conjugated diene copolymers (a butadiene, isoprene, etc.) and a styrene-(meta) acrylic-acid (ester) copolymer.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an example explains this invention. The assessment methods of the cast obtained there etc. are explained below to be the conditions of hot-platen compressed-air molding performed in the example and the example of a comparison.

- Using the styrene resin sheet shown in the condition examples 1-4 of hot-platen compressed-air molding, and the examples 1-14 of a comparison, before starting molding of each sheet, cleaning of the metal mold of a hot-platen compressed-air briquetting machine and a hot platen was performed, 130 degrees C and a die temperature were set as 60 degrees C, the molding cycle was set [ hot-platen temperature ] as 6 seconds for heating time for 1.5 seconds, and continuation molding was performed. Both the male casting method the antifog processing side and metal mold of a sheet contact, and the female casting method the antifog processing side and hot platen of a sheet contact are enforced. Under the present circumstances, by the male casting method The 200mmx150mmx15mm (contraction ratio 0.1) ceiling section casts an even lid (one shot: 3x4=12 piece). By the female casting method The 150mmx120mmx30mm (contraction ratio 0.25) pars basilaris ossis occipitalis cast the even container (one shot: 4x5=20 piece), and performed the following assessment and measurement of (1)-(10) (the assessment more than O is the acceptance level of this invention).

(1) The number of irregularity of the 1000th shot of the same location as the number of irregularity of the 1st shot of the cast obtained by the concavo-convex yield male casting method of a cast (the thing originating in irregularity, a blemish, etc. of metal mold and a hot platen occurs) was counted, and the number of increments determined assessment. In addition, about the number of irregularity of a cast, within the limits of 100mmx50mm of a cast center section was counted visually. It was referred to as n= 10 about each sheet, and the following criteria estimated from the average.

O : for the number of the increments in an average of the irregularity 1000 shots after less than 100 50 or more piece \*\*; the number of the increments in an average of the irregularity 1000 shots after less than 200 100 or more piece x: is [ the number of the increments in an average of the irregularity of 1000 shots after / the number of the increments in an average of the irregularity 1000 shots after less than 50 piece O: ] 200 or more pieces. [0027] (2) In the cast of the 2000\*\*2nd shot obtained by the assessment female casting method of the dirt of a cast, the thing without a blemish was selected to ten-piece random, the pars basilaris ossis occipitalis was started, and HAZE (based on ASTM-D-1003) was measured by using as a test piece what was piled up ten sheets (the circumference being fixed on a tape). In addition, it was referred to as n= 5 about each sheet, and the following criteria estimated from the average.

Less than [ more than 20%22% ] x:2000\*\*2 shot HAZE : O 22% or more [ HAZE of the 2000\*\*2nd shot ] [ less than / 18% / O:2000\*\*2 shot HAZE ] [ less than / more than 18%20% / \*\*:2000\*\*2 shot HAZE ] (3) In mold-release characteristic male molding and female molding of a cast, when a cast separated from metal mold, the following criteria estimated whether there would be generating of a sound and generating (the poor mold release with metal mold) of a blemish.

O : -- x: which whose generating of a sound is small and does not have a blemish in a cast -- after having suppressed 20 pieces (location of arbitration) lightly by hand in piles after the loud sound pierced the cast from which the blemish was acquired by the detachability male casting method and the female casting method of a generating (4) cast the piece every to generating or a cast, and making it stick mutually, the following criteria estimated the detachability when taking out a cast a piece every by hand.

O : there is a case which can exfoliate for every sheet where x:two or more pieces lap and it exfoliates.

[0028] (5) The cast obtained by the fog resistance female casting method of a cast was placed on the constant temperature bath set as 80 degrees C (an antifog processing side is made into a water surface side), and the

following criteria estimated adhesion (cloudiness) of the waterdrop of 1 minute and 2 hours after (initial fog resistance) (self-sustaining fog resistance).

O : -- O: whose interior does not have cloudiness and can be clearly seen, although it is mistily made overall \*\* whose interior does not have cloudiness and can be clearly seen : although a part of corner blooms cloudy and the center section has not bloomed cloudy x with the interior a little hard to see: Cloudiness occurred in the whole cast, and the interior will keep in mesoecium the cast obtained by the stickiness female casting method of (6) casts very hard to see on the 3rd, and evaluated the feel touched by hand by the following criteria.

O :-stickiness-less x : it is 200kg/cm<sup>2</sup> at a five-sheet pile and 60 degrees C so that it is sticky, and it may be, the sheet of blocking resistance each example of (7) sheets and the example of a comparison may be cut off to 200mmx200mm and an antifog processing side and its reverse side may lap. Under application of pressure, after processing for 3 minutes, the following criteria estimated the condition when tearing off one sheet at a time by the hand.

O : the resistance when \*\*[ milkiness-less ]: Tearing off on a sheet, although there was resistance a little when it was able to tear off without resistance and O[ milkiness-less ]: Tore off on a sheet is strong, it x[ With milkiness ]: Lengthens on a sheet, \*\* is difficult to \*\*, and a sheet is torn. [0029] (8) It let it pass to the 230-degree C extruder, the pellet took after grinding the sheet of the recycle \*\*\*\* example of a sheet, and the example of a comparison, the heat press (150 degrees C, 200kg/cm<sup>2</sup>, 1 minute) of it was carried out, the board whose thickness is 1mm was created, HAZE was measured, and the following criteria estimated.

Less than [ more than 9%11% ] x:HAZE : O Compatibility each example of 11% or more hydrophilicity [ (9) ] macromolecule and sucrose fatty acid ester, [ HAZE ] [ less than / 7% / O:HAZE ] [ less than / more than 7% 9% / \*\*:HAZE ] The sum density of the hydrophilic macromolecule (intact in the example 1 of a comparison) and sucrose fatty acid ester which are used in the example of a comparison 5 % of the weight, and (hydrophilic macromolecule) the weight expressed with / (sucrose-fatty-acid-ester + hydrophilicity macromolecule) -- the aqueous solution was adjusted so that a mixing ratio might be set to 0.1, and 0.3 and 0.5, and the following criteria estimated compatibility.

O : the almost transparent aqueous solution of which aqueous solution \*\*:nebula was done (two-layer separation is not carried out but it is distributing)

quantum FT-IR (the PerkinElmer, Inc. make --) of the aqueous solution (10) silicone oil which carried out x:nebula and carried out two-layer separation FT-IR 1600 is used and it is an ATR method (it ATR-crystal-ZnSe (s)). The infrared absorption spectrum on the front face of a sheet (both sides) is measured by 16 counts of addition. The quantum of the amount of coats was carried out from the ratio of absorption of about [ 1263cm<sup>-1</sup> ] one silicone oil (dimethylpolysiloxane), and absorption of about [ 1372cm<sup>-1</sup> ] one polystyrene (a calibration curve is created using the sample of concentration known, and it is a quantum). In addition, measurement was performed in the location of the arbitration of each sheet, and the average was calculated as per [ n= 10 ] sheet one side.

[0030] Next, the finishing agent used in the example and the example of a comparison is explained.

- A lauryl acid is 68-mol % as a fatty-acid component, monoester is 30-mol % and HLB of sucrose fatty acid ester is 15.2.

- Methyl cellulose is as follows approved as a food additive.

M-15: Viscosity [ in / in the methyl cellulose hydroxyethyl cellulose whose viscosity in 20 degrees C of the M-100:2 % of the weight aqueous solution of methyl cellulose whose viscosity in 20 degrees C of a 2 % of the weight aqueous solution is 15cp is 100cp / 20 degrees C of a 2 % of the weight aqueous solution ] is 200cp.

- Viscosity [ in / in hydroxypropylcellulose / 20 degrees C of a 2 % of the weight aqueous solution ] is 100cp.

- Viscosity [ in / in carboxymethylcellulose sodium / 20 degrees C of a 2 % of the weight aqueous solution ] is 100cp.

- Polyvinyl alcohol is the non-denaturalized object of average degree of polymerization 800.

- A polyvinyl pyrrolidone is average degree of polymerization 400.

- Sodium polyacrylate is average degree of polymerization 35000.

- Silicone oil is dimethylpolysiloxane and is an emulsion whose viscosity in 25 degrees C is 1000cs(es) and 30 % of the weight of effective solid content.

[0031]

[The example 1 of manufacture] Polystyrene was supplied to the extruder, after casting the sheet extruded and extruded from T-die, after increasing a vertical drawing 3 times by the \*\* ratio of the roller heated at 130 degrees C, the horizontal drawing was increased 3 times by the tenter with an oven temperature of 135 degrees C, and the biaxial-stretching sheet whose thickness is 0.18mm was obtained.

[0032]

[Example 1] Corona discharge treatment is carried out so that one side of the sheet created in the example 1 of manufacture may get wet and a coefficient may serve as 57 mN/m. For M ratio, 0.25 and the amount of sum total coats are the mixture of sucrose fatty acid ester and M-15 to this field 24 mg/m<sup>2</sup>. A spray coater gives so that it may become. Corona discharge treatment is carried out so that it may continue, this reverse side may be got wet after desiccation and a coefficient may serve as 62 mN/m in hot air drying equipment, and that amount of coats is silicone oil to this field 15 mg/m<sup>2</sup>. The spray coater gave so that it might become, and it was made to dry in hot air drying equipment. Thus, after rolling round the obtained sheet in the shape of a roll and aging for five days at 20 degrees C, it cast by the hot-platen compressed-air briquetting machine. The assessment result of a sheet and a cast is shown in a table 1, and the compatibility assessment result of M-15 and sucrose fatty acid ester is shown for the amount of silicone oil coats of sheet both sides after aging with the surface treatment method at this time in a table 2 table 3.

[0033]

[Examples 2-4] The surface treatment method was carried out as shown in a table 1, and also it carried out like the example 1. The compatibility assessment result of each surface treatment method at this time, and the M-100 and sucrose fatty acid ester which used the assessment result of a sheet and a cast for a table 1 for the amount of silicone oil coats of sheet both sides after aging in the example 4 at a table 2 is shown in a table 3.

[0034]

[The examples 1-14 of a comparison] The surface treatment method was carried out as shown in a table 1, and also it carried out like the example 1. The compatibility assessment result of each surface treatment method at this time, and the hydrophilic macromolecule and sucrose fatty acid ester which used the assessment result of a sheet and a cast for a table 1 for the amount of silicone oil coats of sheet both sides after aging in the examples 8-14 of a comparison at a table 2 is shown in a table 3. In addition, since M ratio was small, sucrose fatty acid ester adhered to metal mold or a hot platen, consequently, as for the sheet of the example 2 of a comparison, the appearance of a cast was getting worse. Since the sheet of the example 3 of a comparison had few amounts of sum total coats of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose, fog resistance was inferior in it. Since the sheet of the example 4 of a comparison had many amounts of sum total coats of sucrose fatty acid ester and methyl cellulose, although irregularity was hardly generated in a cast, appearance was bad, the sheet generated blocking and the color tone of a recycle pellet was getting worse. Since there were few amounts of coats of silicone oil, the sheet of the example 5 of a comparison was that in which a mold-release characteristic with metal mold, the detachability of a cast, etc. are inferior to, and a sheet generates blocking. Since the sheet of the example 6 of a comparison had many amounts of coats of silicone oil, it was what metal mold and a hot platen are polluted, a hot platen is polluted especially with female molding, and the appearance of a cast gets worse, and also senses stickiness.

[0035]

[A table 1]

	表面処理剤	設定		エージング後の シリコンオイル 被覆量(mg/m²)
		被覆量 (mg/m²)	M比率	
実施例 1	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	24	0.25	6.1
	反対面 シリコーンオイル	15		8.9
実施例 2	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	30	0.15	8.8
	反対面 シリコーンオイル	20		11.2
実施例 3	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	18	0.08	5.1
	反対面 シリコーンオイル	12		6.9
実施例 4	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-100	20	0.15	6.0
	反対面 シリコーンオイル	15		9.0
比較例 1	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル	20		17.3
	シリコーンオイル	30		12.8
比較例 2	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	30	0.025	8.3
	反対面 シリコーンオイル	20		11.7
比較例 3	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	5	0.2	6.4
	反対面 シリコーンオイル	15		8.6
比較例 4	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	60	0.2	6.7
	反対面 シリコーンオイル	15		8.3
比較例 5	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	24	0.25	1.2
	反対面 シリコーンオイル	3		1.8
比較例 6	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	24	0.25	21.8
	反対面 シリコーンオイル	50		28.2
比較例 7	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	24	0.25	9.8
	シリコーンオイル	15		5.2
比較例 8	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル ポリアクリル酸ナトリウム	25	0.2	16.9
	シリコーンオイル	30		
比較例 9	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル ポリヒドロアルコール	24	0.25	6.8
	反対面 シリコーンオイル	15		8.2
比較例 10	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル ポリヒドロロトソ	24	0.25	6.5
	反対面 シリコーンオイル	15		8.5
比較例 11	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル ポリアクリル酸ナトリウム	24	0.25	6.9
	反対面 シリコーンオイル	15		8.1
比較例 12	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル ヒドロキシセルロース	24	0.25	6.0
	反対面 シリコーンオイル	15		9.0
比較例 13	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル ヒドロキシヒドセルロース	24	0.25	6.6
	反対面 シリコーンオイル	15		8.4
比較例 14	防錆処理面 ショ糖脂肪酸エステル 加水分解ヒドセルロースナトリウム	24	0.25	6.2
	反対面 シリコーンオイル	15		8.8

※ 比較例 8～14 のM比率欄の値は、  
(親水性高分子) / (ショ糖脂肪酸エステル + 親水性高分子) で表す重量混合比

[0036]

[A table 2]

\	成型品の凹凸量	成型品の汚れ	成型品の離型性 オス型	成型品の離型性 メス型	成型品の剥離性 オス型	成型品の剥離性 メス型	成型品の防毒性 初期	成型品の防毒性 持続	成型品のべたつき	シートの耐 アロキック性	リサイ クル性
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	×	×	○	○	○	○	○	△	○	○	○
比較例 2	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 3	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○
比較例 4	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	×
比較例 5	○	○	×	×	×	×	○	○	○	△	○
比較例 6	○	×	○	○	○	○	○	○	×	○	○
比較例 7	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 8	×	×	○	○	○	○	○	○	×	○	○
比較例 9	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	△
比較例 10	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	△
比較例 11	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○
比較例 12	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×
比較例 13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
比較例 14	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0037]

[A table 3]

\	重量混合比			備考
	0. 1	0. 3	0. 5	
M - 15	○	○	○	実施例 1～3、比較例 2～7
M - 100	○	○	○	実施例 4
ホリアクリル酸ナトリウム	×	×	×	比較例 8、11
ホリビニカルコール	○	○	○	比較例 9
ホリビニルヒロリトソ	○	○	○	比較例 10
ヒドロキシエチルセルロース	×	×	×	比較例 12
ヒドロキシプロピルセルロース	○	○	△	比較例 13
カルボキシメチルセルロースナトリウム	×	×	×	比較例 14

[0038]

[Effect of the Invention] Since the styrene resin sheet of this invention is mixing methyl cellulose to the sucrose fatty acid ester used as an antifogger, compared with the cast from the conventional sheet, there are little a concavo-convex yield and dirt and it can offer the cast excellent in appearance. For this reason, it can be suitably used as various styrene resin sheets for container molding including a food packing container.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-309785

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 32 B 27/30  
23/08  
C 08 J 7/04

識別記号  
C E T

F I  
B 32 B 27/30  
23/08  
C 08 J 7/04

B  
B  
C E T S

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-121870

(22)出願日 平成9年(1997)5月13日

(71)出願人 000000033  
旭化成工業株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
(72)発明者 田中 康成  
三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成工  
業株式会社内  
(72)発明者 新井 宏幸  
三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成工  
業株式会社内

(54)【発明の名称】 スチレン系樹脂シート及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 スチレン系樹脂シート及びその成型品に防曇性と離型性及び滑り性を付与すると同時に、連続して熱板圧空成型した場合に防曇剤等が金型又は熱板に付着せず、成型品に凹凸や汚れが発生しない透明性が良好なスチレン系樹脂シートを提供すること。

【解決手段】 片面がショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合物1.0～5.0mg/m<sup>2</sup>で被覆され、さらに該被覆層がシリコーンオイルで被覆されており、かつ、その反対面はシリコーンオイルで被覆されているシートであって、該混合物中のメチルセルロースの重量割合(メチルセルロース)/(ショ糖脂肪酸エステル+メチルセルロース)が0.05～0.5、シリコーンオイルの両面合計の被覆量が5～30mg/m<sup>2</sup>であるスチレン系樹脂シート。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 片面がショ糖脂肪酸エステルとメチセルロースとの混合物で被覆され、さらに該被覆層がシリコーンオイルで被覆されており、かつ、その反対面はシリコーンオイルで被覆されているスチレン系樹脂シートであって、

1) 該ショ糖脂肪酸エステルと該メチセルロースとの合計被覆量が $10 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ であること。

2) 該混合物中のメチセルロースの重量割合(メチセルロース)/(ショ糖脂肪酸エステル+メチセルロース)が $0.05 \sim 0.5$ であること。

3) シリコーンオイルの両面合計の被覆量が $5 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であることを特徴とするスチレン系樹脂シート。

【請求項2】 スチレン系樹脂シートの片面にショ糖脂肪酸エステルとメチセルロースとの混合物を付与して被覆層を形成した後、該被覆層にシリコーンオイルを付与する工程、及び反対面にシリコーンオイルを付与する工程を含むスチレン系樹脂シートの製造方法であって、

1) 該ショ糖脂肪酸エステルと該メチセルロースとの合計被覆量が $10 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ であること。

2) 該混合物中のメチセルロースの重量割合(メチセルロース)/(ショ糖脂肪酸エステル+メチセルロース)が $0.05 \sim 0.5$ であること。

3) シリコーンオイルの両面合計の被覆量が $5 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であることを特徴とするスチレン系樹脂シートの製造方法。

【請求項3】 スチレン系樹脂シートの片面にショ糖脂肪酸エステルとメチセルロースとの混合物を付与して被覆層を形成した後、該被覆層又はその反対面にシリコーンオイルを付与し、シートを巻回した後、エージング処理を行う工程を含むスチレン系樹脂シートの製造方法であって、

1) 該ショ糖脂肪酸エステルと該メチセルロースとの合計被覆量が $10 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ であること。

2) 該混合物中のメチセルロースの重量割合(メチセルロース)/(ショ糖脂肪酸エステル+メチセルロース)が $0.05 \sim 0.5$ であること。

3) シリコーンオイルの両面合計の被覆量が $5 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であることを特徴とするスチレン系樹脂シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主に熱板接触加熱真空圧空成型法によって成型され、食品包装用容器を始め、その他各種包装容器として使用される防曇性スチレン系樹脂シート及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、スチレン系樹脂シートに親水性化合物(防曇剤等)とシリコーンオイルとを被覆させ、防

曇性を付与すると共に滑り性、離型性等を改良することは、特開昭53-115781号公報、特公昭61-36864号公報、特公昭63-62538号公報、特開平5-287097号公報等に記載され公知である。これらの方法は、親水性化合物として主にショ糖脂肪酸エステルを用い、スチレン系樹脂シートに防曇性と滑り性、離型性等を付与するために、ショ糖脂肪酸エステルとシリコーンオイルとの混合物をシートの片面に被覆させている。例えば、特開昭53-115781号公報には、非ブロッキング性と防曇性を同時に改良する目的で、コロナ放電処理によりシート表面の表面張力を $40 \sim 55 \text{ mN/m}$ (dyn/cm)に調整し、ショ糖脂肪酸エステルとシリコーンオイルとを均一に被覆させる方法が提案されている。

【0003】又、特公昭61-36864号公報には、防曇性と離型性の他に帯電防止性を改良する目的で、コロナ放電処理によりシート表面の表面張力を $50 \sim 60 \text{ mN/m}$ に調整した後、ショ糖脂肪酸エステル、シリコーンオイル、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミドとの混合物を被覆させる方法が提案されている。更に特公昭63-62538号公報、特開平5-287097号公報には、持続防曇性を改良し、かつ成型時、特に深絞り成型時に防曇膜(ショ糖脂肪酸エステル被覆膜)と離型膜(シリコーンオイル被覆膜)の切断を防ぎ、成型品での防曇性と剥離性を向上させる目的で、バインダーとして親水性高分子を添加し、ショ糖脂肪酸エステルとシリコーンオイルをシート上に均一かつ強固に密着させる方法が提案されている。このような方法でコーティング処理されたシートは、通常ロール状に巻き取られた後、成型され、食品包装用途を始め各種の容器として多量に使用されている。

【0004】スチレン系樹脂シート、特に二軸延伸スチレン系樹脂シートの成型方法は、熱板接触加熱真空圧空成型法(以下、熱板圧空成型法)と呼ばれる方法が一般に採用されている。ほとんどの成型方法では空間に張られたシートを輻射加熱等の非接触で加熱するが、この方法は、金型側からの圧空圧と熱板側からの真空圧により、シートを熱板に近接又は密着させて加熱し、その後に熱板側からの圧空圧と金型側からの真空圧により、加熱により軟化したシートを凹状又は凸状の金型に押しつけて成型する方法である。この際、シートの防曇処理面は成型品の内側にするのが一般的である。従って、通常、凹状の金型を使用する場合は、シートの防曇処理面が熱板に接触し(以下、メス型成型法)、逆に、凸状の金型を使用する場合は、シートの防曇処理面が金型に接触する(以下、オス型成型法)。

【0005】上述の従来発明は、主に熱板圧空成型法で容器等に成型されるスチレン系樹脂シートに防曇性と離型性等を付与する目的でなされたものであり、特に特公昭63-62538号公報及び特開平5-287097

号公報等のように、ショ糖脂肪酸エステルとシリコーンオイルとの混合物にポリビニルアルコール等の第3成分を添加し、シートを成型した後の成型品での防曇性を改良することを目的とした技術である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】スチレン系樹脂シート、特に二軸延伸スチレン系樹脂シートは他素材のシートと比較して高い透明性と光沢、腰強さ（剛性）を大きな特徴として食品包装容器用途を始め各種包装材料に汎用的に使用されている。しかしながら、上述した特開昭53-115781号公報、特公昭61-36864号公報等に記載されている従来公知のスチレン系樹脂シートを連続して熱板圧空成型した場合、成型品の外観が悪化する問題がある。つまり、シートを連続して熱板圧空成型した場合、金型又は熱板に防曇剤等が徐々に付着して不均一に堆積していき、最終的にはその付着物が原因となって成型品に凹凸を発生させる、又は成型品に再付着して外観（透明性、光沢）を悪化させる等の現象が見られる。この現象によって、成型品は本来の特徴である高い透明性と光沢を失ない、商品価値が低下する欠点がある（比較例1）。更に特公昭63-62538号公報、特開平5-287097号公報等に記載されているスチレン系樹脂シートは、親水性高分子の添加により、ショ糖脂肪酸エステルとシリコーンオイルがシート上に均一かつ強固に密着しているため、特に成型品の防曇性（持続防曇性）が優れているが、上記のようなシートを連続して熱板圧空成型した場合に金型又は熱板に防曇剤等が徐々に付着して不均一に堆積することは防止できてもうらず、最終的には成型品の外観が悪化する傾向である（比較例8）。特にシートの防曇処理面が金型に接触するオス型成型法では、シートの防曇処理面が熱板に接触するメス型成型法と比較して、成型品に凹凸を発生させ易い。これは金型温度が熱板温度と比べて低いため、金型に付着した防曇剤等（主にショ糖脂肪酸エステル）の硬度は、それが熱板に付着した場合と比べて硬く、熱板圧空成型時に加熱により軟化したシートが金型に押しつけられた時に転写痕を発生させ易くなるためである。

【0007】一般にオス型成型法では上記による成型品の凹凸発生が、メス型成型法では熱板に付着した防曇剤等（主にショ糖脂肪酸エステル）が成型品に再付着して汚染することが問題となり、成型品の外観（透明性、光沢）が低下する。本発明は、スチレン系樹脂シート及びその成型品に防曇性と離型性及び滑り性を付与すると同時に、連続して熱板圧空成型した場合に防曇剤等が金型又は熱板に付着せず、成型品に凹凸や汚れが発生しない透明性が良好なスチレン系樹脂シートを提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、熱板圧空成型時に金型又は熱板に防曇剤等が付着するのは、ショ糖

脂肪酸エステルのべたつきが主な原因であることを見いだし、更にショ糖脂肪酸エステルにメチルセルロースを混合してそのべたつきを制御した場合、金型又は熱板にショ糖脂肪酸エステルが付着しにくくなり、従来のシートを連続して熱板圧空成型した場合に問題となる、主にオス型成型法による成型品の凹凸発生や、主にメス型成型法による成型品の外観が悪化する現象を大幅に改良できることを見いだし、この知見に基づき更に研究を重ねて本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明の第1は、片面がショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合物で被覆され、さらに該被覆層がシリコーンオイルで被覆されており、かつ、その反対面はシリコーンオイルで被覆されているスチレン系樹脂シートであって、

- 1) 該ショ糖脂肪酸エステルと該メチルセルロースとの合計被覆量が10～50mg/m<sup>2</sup>であること、
- 2) 該混合物中のメチルセルロースの重量割合（メチルセルロース）／（ショ糖脂肪酸エステル+メチルセルロース）が0.05～0.5であること、

【0010】以下、本発明のスチレン系樹脂シートを詳細に説明する。本発明においては、防曇剤としてショ糖脂肪酸エステルを選定し、シートの片面はショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合物で被覆され、さらに該被覆層はシリコーンオイルで被覆されていること、特にショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合物を用いていることが特徴である。

【0011】先ず、後述する実施例、比較例を基に、本発明におけるメチルセルロースの効果を述べる。実施例1は片面がショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとで被覆されている本発明のシートである。これに対し、比較例1は片面がショ糖脂肪酸エステルとシリコーンオイルとで被覆された公知のシート、比較例8は片面がショ糖脂肪酸エステル、ポリアクリル酸ナトリウム、シリコーンオイルで被覆された公知のシートである。比較例1のシートは、ショ糖脂肪酸エステルが50°C以上の温度でべたつき易いために、シートを連続して熱板圧空成型した場合、ショ糖脂肪酸エステルが徐々に金型又は熱

板に不均一に付着していき、成型品に凹凸を発生させる、又は成型品を汚し、透明性や光沢を低下させるといった欠点がある。又、比較例8のシートも、比較例1のシートと比べて防曇性、特に持続防曇性は改良されているが、上記のような欠点は改良できていない。

【0012】一方、本発明の実施例1のシートは、メチルセルロースによってショ糖脂肪酸エステルのべたつきを効果的に制御しており、この制御が150°Cの温度でも保たれるため、シートを連続して熱板圧空成型した場合でも、ショ糖脂肪酸エステルが金型又は熱板にほとんど付着しない。従って、従来公知のシートの欠点である、成型品に凹凸を発生させる、又は成型品を汚し、透明性や光沢を低下させるという現象を防止することができ、更に一般的なスチレン系樹脂シートとして求められる、防曇性、離型性、剥離性等も高度にバランスされている特徴がある。

【0013】更に、比較例9、10、11、12、13及び14はメチルセルロースの代わりにポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びカルボキシメチルセルロースナトリウムを用いた例である。比較例9、10のポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドンを用いたシートでは、本発明のようにショ糖脂肪酸エステルのべたつきを効果的に制御することができず、連続して熱板圧空成型を行った場合、成型品に凹凸を発生させる、又は成型品を汚し、透明性や光沢を低下させる欠点がある。比較例11のポリアクリル酸ナトリウムを用いたシートでは、ショ糖脂肪酸エステルのべたつきを制御する効果が得られるので成型品の外観は良好であるが、ポリアクリル酸ナトリウムは吸湿性が高くべたつき易いため、成型品がべたつき、又シートがブロッキングを発生する傾向であり、実用性に欠ける。比較例12、13のヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースを用いたシートは、ショ糖脂肪酸エステルのべたつきを制御する効果が得られるので成型品の外観は良好であるが、この両者は耐熱性が悪いため、リサイクルポリマーの色調を悪化させる欠点がある。

【0014】特にスチレン系樹脂シートは容器等に成型し、成型品を打ち抜いた後に残るスケルトンを回収して再使用するのが一般的であるが、これらはリサイクルペレットの色調を悪化させるだけでなく、場合によっては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースの熱劣化物が核となり、ゲルや異物を発生されることもあるので、経済性に劣り、環境問題の観点からも好ましくない。比較例14のカルボキシメチルセルロースナトリウムを用いたシートでも、ショ糖脂肪酸エステルのべたつきを制御する効果が得られるため、金型又は熱板の付着物に由来する成型品の外観悪化はほとんど発生しないが、カルボキシメチルセルロースナトリウ

ムはショ糖脂肪酸エステルとの相溶性が低いので、それらの混合物を被覆させた場合、乾燥後にシートが白化して外観が悪化する傾向があるので好ましくない。

【0015】この様に、従来公知のシートの欠点（成型品に凹凸を発生させる、又は成型品を汚し、透明性や光沢を低下させる）を改良し、スチレン系樹脂シートとして求められる、防曇性、離型性、剥離性等を保持することは、本発明のショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの組み合わせを選択することで初めて得られる効果である。更に、水分を含んだメチルセルロースは約50°C以上に加熱されるとゲル化して硬化する性質があり、この性質により夏季の高温多湿下でもべたつきを制御する効果を発揮できる特徴がある。本発明において使用されるショ糖脂肪酸エステルは、シートの防曇性を高め、それを保持するために、脂肪酸成分として、ラウリル酸を50モル%以上含み、HLBが11～17のものが好ましい。ショ糖脂肪酸エステルのHLBが11以上のものを使うことで、シート上でのショ糖脂肪酸エステルの分散性、濡れ性を良くし、均一な防曇膜を形成することが可能となり、HLBを17以下にすることで、持続防曇性を保持できる。

【0016】又、本発明において使用されるメチルセルロースは、製品安全上の観点から、食品添加物として認可されているものが好ましい。その中でも特に、2重量%水溶液の20°Cにおける粘度が好ましくは3～200cpの範囲にあり、更に好ましくは5～100cpの範囲である。粘度が3cp未満ではメチルセルロースの分子量が低すぎるため、ショ糖脂肪酸エステルのべたつきを制御することが困難になる傾向であり、200cpを越えるとコーティング液の粘度が増大するため、一般に用いられているコーティング方法では連続して均一な被覆量に調整することが困難になる傾向である。更に、夏季の高温多湿下においてもショ糖脂肪酸エステルのべたつきを十分に制御し、かつショ糖脂肪酸エステル中で完全相溶していないメチルセルロースの微分散粒子による透明性の低下やシートの白化を防ぐ観点から、メチルセルロースの2重量%水溶液の20°Cにおける粘度は5～100cpの範囲が最も好ましい。

【0017】本発明のスチレン系樹脂シートにおいて、ショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの合計被覆量は、10～50mg/m<sup>2</sup>の範囲である。合計被覆量が10mg/m<sup>2</sup>未満では熱板圧空成型された後の成型品の防曇性が不十分になる傾向であり、50mg/m<sup>2</sup>を越える場合、防曇性の向上は認められず、該シートがブロッキングを発生し、ロール状に巻いたシートを巻き戻しにくくなる傾向であり、シートの外観も悪化する傾向である。更に、成型品に十分な防曇性を付与する、特に絞り比（成型品の深さ／成型品の開口部短辺長又は直径）0.2以上の成型品に初期防曇性だけでなく持続性防曇性を付与し、かつショ糖脂肪酸エステル中に完全相

溶していないメチルセルロースの微分散粒子による透明性の低下やシートの白化を防ぐ観点から、ショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの合計被覆量は15～30mg/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

【0018】ショ糖脂肪酸エステルのべたつきを制御するために混合するメチルセルロースの重量割合である（メチルセルロース）／（ショ糖脂肪酸エステル+メチルセルロース）（以下、M比率という）が0.05～0.5の範囲である。M比率が0.05未満では、オス型成型法での成型品の凹凸発生を防ぐことが困難な領域であり、0.5を越えた場合は、メチルセルロースの混合量が増加することによって、コーティング液の粘度が増大し、一般に用いられているコーティング方法では連続して均一な被覆量に調整することが困難になる傾向である。更に、メス型成型法でのシート成型品の透明性悪化を高度なレベルで防ぎ、かつコーティング膜を均一にし、品質のばらつきを高度に防ぐと共に、ショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとをより均一に混合させ、シートの透明性を高度に保持する観点から、M比率は0.1～0.3の範囲が好ましい。

【0019】一方、本発明のスチレン系樹脂シートにおいて、シート両面のシリコーンオイルの被覆合計量は5～30mg/m<sup>2</sup>の範囲である。表裏両面合計の被覆量が5mg/m<sup>2</sup>未満では、成型品の剥離性が低下する傾向があり、30mg/m<sup>2</sup>を越えると、該シート及び成型品にべたつき感が発生すると共に、熱板圧空成型時に金型及び／又は熱板を汚染する傾向である。更に上記シリコーンオイル被覆量の内、防曇処理剤の上のシリコーンオイル被覆量は2～14mg/m<sup>2</sup>（反対面には3～16mg/m<sup>2</sup>）の範囲が好ましい。防曇処理剤の上のシリコーンオイル被覆量を2mg/m<sup>2</sup>以上にすることで、熱板圧空成型時に金型との離型性、又は熱板との滑り性を改良することができ、14mg/m<sup>2</sup>以下にすることで、成型品の防曇性を阻害することが防げる。

【0020】本発明において使用されるシリコーンオイルは、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等の有機ポリシロキサンであり、特に製品安全上及び経済性よりジメチルポリシロキサンが好ましい。又、これらのシリコーンオイルは、取り扱い易さ、コーティングのし易さの観点から、公知のシリコーンエマルジョンを用いるのが好ましい。シリコーンオイルの粘度は、熱板圧空成型時の滑り性や離型性、エマルジョンの安定性の観点から100～20000c sの範囲が好ましい。更に、絞り比が大きい成型品の剥離性を向上させ、かつ熱板圧空成型時において金型及び／又は熱板への汚染を防止する観点から、500～10000c sの範囲が最も好ましい。

【0021】本発明において、シリコーンオイルの被覆量の定量分析は、蛍光X線分析法、FTIR分析法（ATR）等で行える。又、ショ糖脂肪酸エステルの被覆量

の定量分析は、シートを洗浄して洗液を集め、重量法、ガスクロマトグラフィー法、高速液体クロマトグラフィー法で行う方法や、FTIR分析法（ATR）等で行える。又、本発明の効果を損なわない範囲で、帯電防止剤、抗菌剤等をショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合物やシリコーンオイルに混合しても良い。特に、帯電防止剤として、アニオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤とをシリコーンオイルに混合して被覆させた場合、本発明の効果を損なうことなく、帯電防止性が得られるので好ましい。アニオン性界面活性剤としてはアルキルスルホン酸塩が、ノニオン性界面活性剤としてはHLBが10～17のものが好ましい。

【0022】本発明のスチレン系樹脂シートの製造方法としては、例えば、請求項2に記載したような、スチレン系樹脂シートの片面にショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合物を付与して被覆層を形成した後、該被覆層にシリコーンオイルを付与する工程、及び反対面にシリコーンオイルを付与する工程を含む方法や、請求項3に記載したような、スチレン系樹脂シートの片面にショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合物を付与して被覆層を形成した後、該被覆層又はその反対面にシリコーンオイルを付与し、シートを巻回した後、エージング処理を行う工程を含む方法がある。請求項2に記載した方法の一例としては、①成膜後、シートの片面をコロナ放電処理し、その面にショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合物を付与（例えば塗布、噴霧）して乾燥し、続いてその上にシリコーンオイルを付与（例えば塗布、噴霧）して乾燥し、さらにその反対面をコロナ放電処理し、シリコーンオイルを付与（例えば塗布、噴霧）して乾燥した後、シートをロール状に巻き取る方法が挙げられる。請求項3に記載した方法の一例としては、②成膜後、シートの片面をコロナ放電処理し、その面にショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合物を付与（例えば塗布、噴霧）して乾燥し、続いてその反対面をコロナ放電処理し、シリコーンオイルを付与（例えば塗布、噴霧）して乾燥した後、シートをロール状に巻き取り、エージングさせてシリコーンオイルを反対面へ転写させる方法や、③成膜後、シートの片面をコロナ放電処理し、その面にショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合物を付与（例えば塗布、噴霧）して乾燥し、続いてその上にシリコーンオイルを付与（例えば塗布、噴霧）して乾燥した後、シートをロール状に巻き取り、エージングさせて、シリコーンオイルを反対面へ転写させる。

【0023】これらの製造方法の中では、特に片面をショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合物とシリコーンオイルとで段階的に被覆していることが重要であり、本発明の特徴でもある。ショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースにシリコーンオイルを混合して同一面上に付与した場合は、例えば後述の比較例7より明らかな

ように、メチルセルロースによるショ糖脂肪酸エステルのべたつき抑制効果が損なわれ、本発明の目的が達成できなくなる傾向にある。又、上記①と②のように、片面だけシリコーンオイルを塗布（或いは噴霧）した場合は、シリコーンオイルを反対面に転写させるため、ロール状に巻き取った後にエージングさせることができない。この時の転写量は、エージングの温度及び期間、シリコーンオイルの被覆量、シートの巻き張力等によって変化するが、20°Cで5日間エージングした場合は平均的に被覆量の約40%が反対面に転写する傾向である。更に、上記①～③の製造方法の中では、製造時の簡便性の観点から②と③が好ましい。特に②は防曇処理剤とシリコーンオイルとを互いに反対面に塗り分けしているため、③と比較して、エージング後に防曇処理剤の上に被覆されているシリコーンオイル量が少なく、防曇性が阻害されにくいので最も好ましい。

【0024】本発明において、スチレン系樹脂シートの表面のコロナ放電処理は、該シートの表面張力（両面）がISO8296に準拠して測定した濡れ係数で4.5～6.5mN/mとなるように調整するのが好ましい。濡れ係数が4.5mN/m未満ではコーティング液が均一に被覆されにくくなるため塗りむらが生じて防曇性や離型性等が不均一になり、シリコーンオイルを片面にだけ付与している場合は、その反対面へのシリコーンオイルの転写が不均一になる傾向にある。又、濡れ係数が6.5mN/mを越えると、シートがプロッキングを発生しやすくなり、更に低温低湿度の環境下では該シートの製造時及び熱板圧空成型時に静電気が発生しやすくなる傾向にある。更に、ショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの混合水溶液及びシリコーンオイル（シリコーンエマルジョンの水溶液として使用）のシートへの付与は、公知の方法、例えばスプレーコーター、グラビアコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ナイフコーター等を用いる一般的なコーティング方法等で行うことができる。コーティング後の乾燥については特に制限はないが、熱風乾燥機を用いるのが一般的である。

【0025】本発明のスチレン系樹脂シートは無延伸であっても、一あるいは二軸延伸されたものでも良く、又、公知のスチレン系樹脂による多層シートでも良く、目的とする物性性能により適時選択すればよい。延伸は公知のテンター法、バブル法等で行えば良く特に制限はない。又、無延伸シートの製造方法も公知の方法で行えば良く制限はない。本発明のスチレン系樹脂シートにおいて使用されるスチレン系樹脂とは、一般用ポリスチレン(GPPS)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-共役ジエン(ブタジエン、イソブレン等)共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸(エステル)共重合体等の樹脂及びそれらの混合物である。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を説明

する。実施例及び比較例で行った熱板圧空成型の条件と、そこで得られた成型品の評価方法等を以下に説明する。

#### ・熱板圧空成型の条件

実施例1～4、比較例1～14で示したスチレン系樹脂シートを用いて、各シートの成型を開始する前に熱板圧空成型機の金型及び熱板の清掃を行い、熱板温度を130°C、金型温度を60°C、加熱時間を1.5秒、成型サイクルを6秒に設定し、連続成型を行った。この際、シートの防曇処理面と金型が接触するオス型成型法と、シートの防曇処理面と熱板が接触するメス型成型法の両方を実施し、オス型成型法では、200mm×150mm×15mm(絞り比0.1)の天井部が平らな蓋(1ショット:3×4=12ヶ)を成型し、メス型成型法では、150mm×120mm×30mm(絞り比0.25)の底部が平らな容器(1ショット:4×5=20ヶ)を成型して、以下の(1)～(10)の評価及び測定を行った(○以上の評価が本発明の合格レベル)。

#### (1) 成型品の凹凸発生量

20 オス型成型法で得られた成型品の1ショット目の凹凸数(金型及び熱板の凹凸や傷等に由来するものが発生する)と同一位置の1000ショット目の凹凸数をカウントし、その増加数によって評価を決定した。尚、成型品の凹凸数については、成型品中央部の100mm×50mmの範囲内を目視でカウントした。各シートについてn=10とし、その平均値から以下の基準によって評価した。

◎: 1000ショット後の凹凸の平均増加数が50個未満

○: 1000ショット後の凹凸の平均増加数が50個以上100個未満

△: 1000ショット後の凹凸の平均増加数が100個以上200個未満

×: 1000ショット後の凹凸の平均増加数が200個以上

#### 【0027】(2) 成型品の汚れの評価

メス型成型法で得られた2000±2ショット目の成型品の中で、傷のないものを10個無作為に選定し、底部を切り出し、10枚重ねたもの(周辺をテープで固定)40を試験片として、Haze(ASTM-D-1003に準拠)を測定した。尚、各シートについてn=5とし、その平均値から以下の基準によって評価した。

◎: 2000±2ショット目のHazeが18%未満

○: 2000±2ショット目のHazeが18%以上20%未満

△: 2000±2ショット目のHazeが20%以上22%未満

×: 2000±2ショット目のHazeが22%以上

#### (3) 成型品の離型性

50 オス型成型とメス型成型において、成型品が金型から離

11

れる時に、音の発生や傷の発生（金型との離型不良）があるかを以下の基準によって評価した。

- ：音の発生が小さい、かつ成型品に傷がない
- ×：大きな音が発生、もしくは成型品に傷が発生

#### (4) 成型品の剥離性

オス型成型法とメス型成型法で得られた成型品を一つづつ打ち抜いた後、20個（任意の位置）を重ねて、手で軽く押さえつけて相互に密着させた後、成型品を手で一個づつ取り出す時の剥離性を以下の基準によって評価した。

- ：1枚毎に剥離できる
- ×：2個以上重なって剥離される場合がある。

#### 【0028】(5) 成型品の防曇性

メス型成型法で得られた成型品を、80°Cに設定された恒温水槽上に置き（防曇処理面を水面側にする）、1分後（初期防曇性）と2時間後（持続防曇性）の水滴の付着（疊り）を以下の基準によって評価した。

- ◎：曇りがなく、内部がよく見える
- ：全体的にもやもやしているが、曇りはなく、内部がよく見える
- △：コーナーの一部分が曇り、中央部は曇っていないが、内部はやや見にくく
- ×：成型品全体に曇りが発生し、内部は非常に見にくく

#### (6) 成型品のべたつき

メス型成型法で得られた成型品を3日間室内に保管しておき、手で触った感触を以下の基準によって評価した。

- ：べたつきなし
- ×：べたつきあり

#### (7) シートの耐ブロッキング性

各実施例、比較例のシートを200mm×200mmに切り取り、防曇処理面とその反対面が重なるように5枚重ね、60°Cで200kg/cm<sup>2</sup>の加圧下、3分間処理した後、手でシートを1枚づつ引き剥がした時の状態を、以下の基準によって評価した。

- ◎：抵抗なく引き剥がせ、シートに白化なし
- ：引き剥がす時にやや抵抗はあるが、シートに白化なし
- △：引き剥がした時の抵抗が大きく、シートに白化あり
- ×：引き剥がしが困難で、シートが破れる

#### 【0029】(8) シートのリサイクル性

各実施例、比較例のシートを粉碎後、230°Cの押出し機に通してペレットとし、それを熱プレス（150°C、200kg/cm<sup>2</sup>、1分）して厚みが1mmの板を作成してH A Z Eを測定し、以下の基準によって評価した。

- ◎：H A Z Eが7%未満
- ：H A Z Eが7%以上9%未満
- △：H A Z Eが9%以上11%未満
- ×：H A Z Eが11%以上

#### (9) 親水性高分子とショ糖脂肪酸エステルとの相溶性

12

各実施例、比較例で用いている親水性高分子（比較例1では未使用）とショ糖脂肪酸エステルとの合計濃度が5重量%、かつ（親水性高分子）／（ショ糖脂肪酸エステル+親水性高分子）で表す重量混合比が0.1、0.3及び0.5となるように水溶液を調整し、相溶性を以下の基準によって評価した。

- ：ほぼ透明な水溶液
- △：白濁した水溶液（2層分離せず、分散している）
- ×：白濁し、かつ2層分離した水溶液

#### (10) シリコーンオイルの定量

F T - I R (バーキンエルマー社製、F T - I R 1600) を用いて、A T R法 (A T R結晶Z n S e、積算回数16回) によってシート表面（両面）の赤外吸収スペクトルを測定し、1263cm<sup>-1</sup>近傍のシリコーンオイル（ジメチルポリシロキサン）の吸収と1372cm<sup>-1</sup>近傍のポリスチレンの吸収との比率より、被覆量を定量した（濃度既知のサンプルを利用して検量線を作成し、定量）。尚、測定は各シートの任意の位置で行い、シート片面につきn=10として平均値を求めた。

#### 【0030】次に、実施例及び比較例で使用した表面処理剤について説明する。

- ・ショ糖脂肪酸エステルは脂肪酸成分としてラウリル酸が68モル%で、モノエステルが30モル%、H L Bが15.2であるもの。
- ・メチルセルロースは食品添加物として認可されている以下のもの。

M-15：2重量%水溶液の20°Cにおける粘度が15c pであるメチルセルロース

M-100：2重量%水溶液の20°Cにおける粘度が100c pであるメチルセルロース

・ヒドロキシエチルセルロースは2重量%水溶液の20°Cにおける粘度が200c pであるもの。

・ヒドロキシプロピルセルロースは2重量%水溶液の20°Cにおける粘度が100c pであるもの。

・カルボキシメチルセルロースナトリウムは2重量%水溶液の20°Cにおける粘度が100c pであるもの。

・ポリビニルアルコールは平均重合度800の無変性物であるもの。

・ポリビニルピロリドンは平均重合度400であるもの。

・ポリアクリル酸ナトリウムは平均重合度35000であるもの。

・シリコーンオイルはジメチルポリシロキサンであり、25°Cにおける粘度が1000c s、有効固形分30重量%のエマルジョンであるもの。

#### 【0031】

【製造例1】ポリスチレンを押出し機に供給し、T-ダイより押出し、押出したシートをキャスティング後、130°Cに加熱したローラーの速比により3倍に縦延伸した後、オープン温度135°Cのテンターで3倍に横延伸

50

13

し、厚みが0.18mmの二軸延伸シートを得た。

## 【0032】

【実施例1】製造例1で作成したシートの片面の濡れ係数が5.7mN/mとなるようにコロナ放電処理し、この面にショ糖脂肪酸エステルとM-15との混合物を、M比率が0.25、合計被覆量が2.4mg/m<sup>2</sup>となるようにスプレーコーターで付与し、熱風乾燥機中で乾燥後、続いてこの反対面を濡れ係数が6.2mN/mとなるようにコロナ放電処理し、この面にシリコーンオイルを、その被覆量が1.5mg/m<sup>2</sup>となるようにスプレーコーターで付与し、熱風乾燥機中で乾燥させた。このようにして得られたシートをロール状に巻き取り、20°Cで5日間エージングした後、熱板圧空成型機で成型を行った。この時の表面処理方法と、エージング後のシート両面のシリコーンオイル被覆量を表1に、シート及び成型品の評価結果を表2に、M-15とショ糖脂肪酸エステルとの相溶性評価結果を表3示す。

## 【0033】

【実施例2～4】表面処理方法を表1のようにしたほかは実施例1と同様に行った。この時の各表面処理方法と、エージング後のシート両面のシリコーンオイル被覆量を表1に、シート及び成型品の評価結果を表2に、実施例4で用いたM-100とショ糖脂肪酸エステルとの相溶性評価結果を表3に示す。

## 【0034】

【比較例1～14】表面処理方法を表1のようにしたほかは実施例1と同様に行った。この時の各表面処理方法と、エージング後のシート両面のシリコーンオイル被覆量を表1に、シート及び成型品の評価結果を表2に、比較例8～14で用いた親水性高分子とショ糖脂肪酸エステルとの相溶性評価結果を表3に示す。尚、比較例2のシートはM比率が小さいので、ショ糖脂肪酸エステルが金型又は熱板に付着し、その結果、成型品の外観が悪くなっていた。比較例3のシートはショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの合計被覆量が少ないため、防錆性が劣っていた。比較例4のシートはショ糖脂肪酸エステルとメチルセルロースとの合計被覆量が多いため、成型品に凹凸はほとんど発生しないが外観は悪く、シートがブロッキングを発生し、リサイクルベレットの色調が悪化していた。比較例5のシートはシリコーンオイルの被覆量が少ないので、金型との離型性や成型品の剥離性等が劣り、シートがブロッキングを発生するものであった。比較例6のシートはシリコーンオイルの被覆量が多いので、金型及び熱板を汚染し、特にメス型成型で熱板を汚染して成型品の外観が悪化し、べたつきも感じるものであった。

## 【0035】

【表1】

	表面処理剤	設定		エージング後の シリコーンオイル 被覆量(mg/m²)
		被覆量 (mg/m²)	M比率	
実施例1	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	2.4	0.25	6.1
	反対面 シリコーンオイル	1.5		8.9
実施例2	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	3.0	0.15	8.8
	反対面 シリコーンオイル	2.0		11.2
実施例3	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	1.8	0.08	5.1
	反対面 シリコーンオイル	1.2		6.9
実施例4	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-100	2.0	0.15	6.0
	反対面 シリコーンオイル	1.5		9.0
比較例1	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル シリコーンオイル	2.0 3.0		17.3 12.8
	反対面 無処理			
比較例2	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	3.0	0.025	8.3
	反対面 シリコーンオイル	2.0		11.7
比較例3	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	5	0.2	6.4
	反対面 シリコーンオイル	1.5		8.6
比較例4	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	6.0	0.2	6.7
	反対面 シリコーンオイル	1.5		8.3
比較例5	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	2.4	0.25	1.2
	反対面 シリコーンオイル	3		1.8
比較例6	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15	2.4	0.25	21.8
	反対面 シリコーンオイル	5.0		28.2
比較例7	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル M-15 シリコーンオイル	2.4 1.5	0.25	9.8
	反対面 無処理			5.2
比較例8	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル オリゴ(4-ヒドロキシ酸)ナトリウム シリコーンオイル	2.5 3.0	0.2	16.9
	反対面 無処理			13.1
比較例9	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル オリゴ(2-ヒドロキシエチル)コール	2.4	0.25	6.8
	反対面 シリコーンオイル	1.5		8.2
比較例10	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル オリゴ(2-ヒドロキシエチル)コール	2.4	0.25	6.5
	反対面 シリコーンオイル	1.5		8.5
比較例11	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル オリゴ(4-ヒドロキシ酸)ナトリウム	2.4	0.25	6.9
	反対面 シリコーンオイル	1.5		8.1
比較例12	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル ヒドロキシアルセロース	2.4	0.25	6.0
	反対面 シリコーンオイル	1.5		9.0
比較例13	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル ヒドロキシアルセルロース	2.4	0.25	6.6
	反対面 シリコーンオイル	1.5		8.4
比較例14	防曇処理面 ショ糖脂肪酸エステル (加成)シリコーンセロースナトリウム	2.4	0.25	6.2
	反対面 シリコーンオイル	1.5		8.8

※ 比較例8～14のM比率欄の値は、  
(親水性高分子) / (ショ糖脂肪酸エステル + 親水性高分子) で表す重量混合比

	成型品の凹凸量	成型品の汚れ	成型品の離型性 オス型	成型品の離型性 メス型	成型品の剥離性 オス型	成型品の剥離性 メス型	成型品の防暴性 初期	成型品の防暴性 持続	成型品のべたつき	シートの耐アロキング性	リサイクル性
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	×	×	○	○	○	○	○	△	○	○	○
比較例 2	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 3	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○
比較例 4	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	×
比較例 5	○	○	×	×	×	×	○	○	○	△	○
比較例 6	○	×	○	○	○	○	○	○	×	○	○
比較例 7	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 8	×	×	○	○	○	○	○	○	×	○	○
比較例 9	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	△
比較例 10	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	△
比較例 11	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○
比較例 12	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×
比較例 13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
比較例 14	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0037】

\* \* 【表3】

	重量混合比			備考
	0. 1	0. 3	0. 5	
M-15	○	○	○	実施例1～3、比較例2～7
M-100	○	○	○	実施例4
カリアリル酸ナトリウム	×	×	×	比較例8、11
カリビニルアルコール	○	○	○	比較例9
カリビニルビロリソン	○	○	○	比較例10
ヒドロキシメチルセルロース	×	×	×	比較例12
ヒドロキシプロピルセルロース	○	○	△	比較例13
カルボキシメチルセルロースナトリウム	×	×	×	比較例14

【0038】

【発明の効果】本発明のステレン系樹脂シートは、防暴剤として用いているショ糖脂肪酸エステルにメチルセルロースを混合しているため、従来のシートからの成型品

と比べて、凹凸の発生量や汚れが少なく、外観が優れた成型品を提供できる。このため食品包装容器を始め、各種包装容器成型用ステレン系樹脂シートとして好適に使用できる。